



①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 31 798 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 40 31 798.6

⑳ Anmeldetag: 8. 10. 90

④③ Offenlegungstag: 9. 4. 92

⑤① Int. Cl.⁵:

C 07 D 401/04

C 07 D 213/50

A 01 N 43/54

// (C07D 401/04,

213:57,239:28) (A01N

43/54,55:04)A01N

57:02,47:10,37:12,

37:52

DE 40 31 798 A 1

⑦① Anmelder:

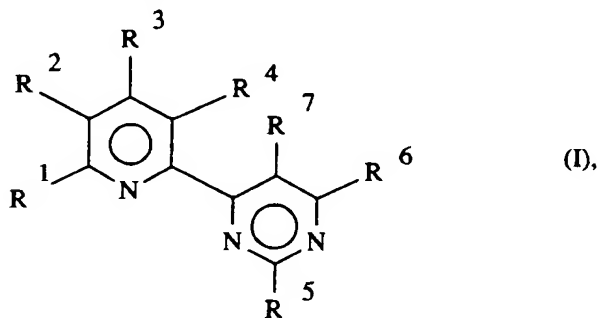
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:

Hoffmann, Michael, Dr., 6230 Hofheim, DE; Braun,
Peter, Dr., 6500 Mainz, DE; Sachse, Burkhard, Dr.,
6233 Kelkheim, DE; Wicke, Heinrich, Dr., 6239
Eppstein, DE

⑤④ Pyridylpyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Fungizide

⑤⑦ Verbindungen der Formel I



worin

R¹, R³ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, ggf. subst. Phenylalkyl, Phenyl, Phenoxyalkyl, Phenylmercaptoalkyl; Halogen, Haloalkyl, Alkoxy,

R², R⁴ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Haloalkyl, Alkoxy,

R⁵ = Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkylalkyl, ggf. subst. Phenyl, Phenylalkyl, Benzyloxyalkyl; Alkinyloxyalkyl, Alkenyloxyalkyl, R⁶ = Wasserstoff, Alkyl, ggf. subst. Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl; Haloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogen, Alkenyl, Alkynyl, ggf. subst. Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio; Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkylthio, Alkylsulfonyl, NR⁸R⁹,

worin R⁸, R⁹ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl,

Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Formyl, ggf. subst. Phenyl, Phenylalkyl,

R⁸ und R⁹ gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder bis zu vierfach substituierten 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen,

R⁷ = Wasserstoff und

Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten,

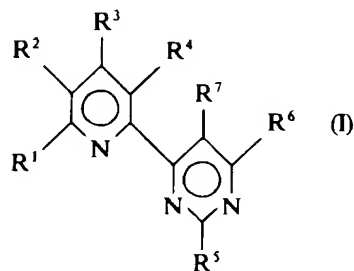
sowie deren Säureadditionssalze, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

DE 40 31 798 A 1

2-(2-Pyridyl)-pyrimidin-Derivate sind bereits als fungizid wirksame Verbindungen bekannt (vgl. EP-A 2 70 362, EP-A 2 59 139, EP-A 2 34 104). Die Wirkungsbreite und insbesondere die Wirkungsstärke bei niedrigen Aufwandmengen sind jedoch nicht immer befriedigend.

Überraschenderweise wurden neue Pyridylpyrimidin-Derivate mit vorteilhaften Wirkungen bei der Bekämpfung eines breiten Spektrums phytopathogener Pilze gefunden, bei denen sich der 2-Pyridylrest nicht an der 2-sondern an der 4-Position des Pyrimidinringes befindet. Für diesen Strukturtyp wurde bislang noch keine fungizide Wirkung beschrieben, obwohl diese Verbindungsklasse an sich bekannt ist (vgl. I. W. Streef. H. J. Den Hertog, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88 (12), 1391—1421).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue 4-(2-Pyridyl)-pyrimidin-Derivate der Formel I



R¹, R³ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₄)Alkylthio-(C₁–C₄)alkyl, (C₂–C₆)Alkynyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl, Phenoxy-(C₁–C₄)alkyl, Phenylmercapto-(C₁–C₄)alkyl, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, (C₁–C₄)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkylthio, (C₁–C₄)Haloalkyl oder (C₁–C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, Halogen, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₆)Alkoxy,

R⁵ = Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₄)Alkylthio-(C₁–C₄)alkyl, (C₂–C₆)Alkenyl, (C₂–C₆)Alkinyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, Benzyloxy-(C₁–C₄)alkyl, wobei die drei letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, (C₁–C₄)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkylthio, (C₁–C₄)Haloalkyl oder (C₁–C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, (C₂–C₆)Alkinylalkoxy-(C₁–C₄)alkyl, (C₂–C₆)Alkenylalkoxy-(C₁–C₄)alkyl,

R⁶ = Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Cycloalkylteil bis zu dreifach durch (C₁–C₄)Alkyl substituiert sein können, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₁₂)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkylthio, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₄)alkylthio-(C₁–C₄)alkyl, Halogen, (C₂–C₆)Alkenyl, (C₂–C₆)Alkinyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkoxy oder Phenyl-(C₁–C₄)alkylthio, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkyl oder (C₁–C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, (C₂–C₆)Alkyl-(C₁–C₄)alkoxy, (C₂–C₆)Alkenyl-(C₁–C₄)alkoxy, (C₂–C₆)Alkinyl-(C₁–C₄)alkylthio, (C₂–C₆)Alkenyl-(C₁–C₄)alkylthio, (C₁–C₄)Alkylsulfonyl, NR⁸R⁹, worin

R⁸, R⁹ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₆)Alkenyl, (C₃–C₆)Alkynyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁–C₄)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy substituiert sein können, oder beide Reste

R⁸ und R⁹ gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder bis zu vierfach substituierten 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen,

$R^7 = \text{Wasserstoff, (C}_1\text{--C}_4\text{)Alkyl, Halogen,}$

Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten, sowie deren Säureadditionssalze.

In der Formel I bedeuten

R¹, R³ bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₂)alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, Phenoxy-(C₁–C₂)alkyl, Halogen, (C₁–C₃)Haloalkyl.

R² bedeutet bevorzugt Wasserstoff, (C₁–C₄)Alkyl, Halogen und

R⁴ bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

R⁵ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, Propargyloxy-(C₁–C₄)alkyl, Allyloxy-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, Benzyloxy-(C₁–C₄)alkyl, wobei die drei letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, (C₁–C₄)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₁–C₄)Haloalkoxy oder (C₁–C₄)Haloalkyl substituiert sein können, (C₂–C₆)Alkenyl, (C₂–C₆)Alkinyl und

R⁶ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₁₂)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkylthio, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, Chlor, (C₂–C₆)Alkenyl, (C₂–C₆)Alkinyl,

Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, Phenyl-(C₁-C₃)alkoxy, (C₂-C₆)Alkynyl-(C₁-C₄)alkoxy, (C₂-C₆)Alkenyl-(C₁-C₄)alkoxy, (C₂-C₆)Alkynyl-(C₁-C₄)alkylthio, (C₂-C₆)Alkenyl-(C₁-C₄)alkylthio, (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, NR⁸R⁹, worin

R⁸, R⁹ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl, (C₃-C₆)Alkenyl, (C₃-C₆)Alkynyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy substituiert sein können,

oder beide Reste R⁸ und R⁹ bedeuten gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen mit ein oder zwei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, insbesondere Stickstoff oder Sauerstoff.

R⁷ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl, Halogen.

Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel I auch in Form ihrer Säureadditionssalze vorliegen.

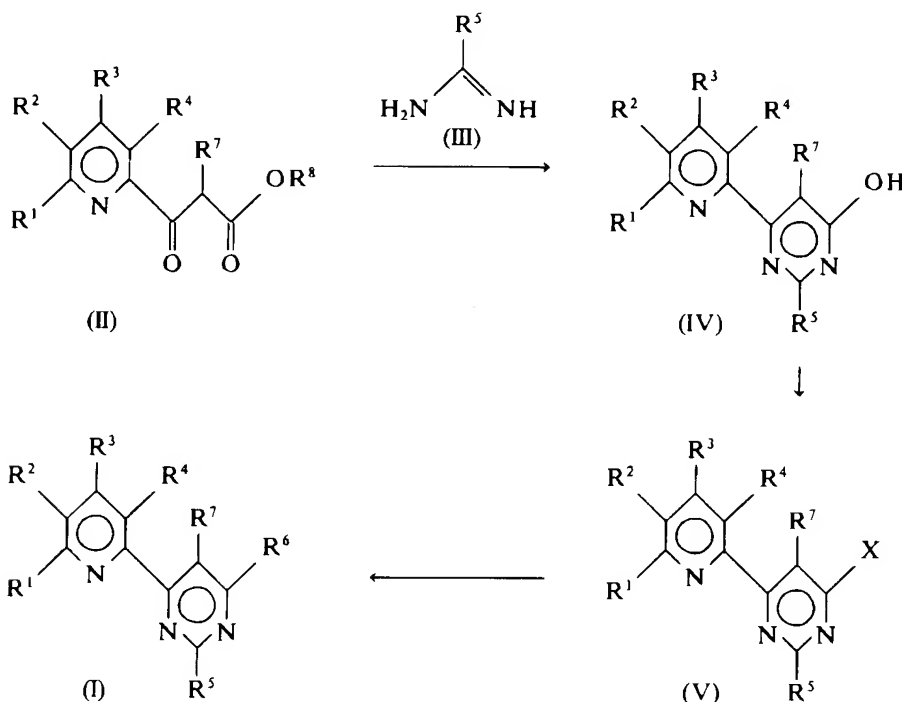
Die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Halogen bedeutet F, Cl, Br und J. Die Vorsilbe "Halo" steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod und bedeutet, daß dieser Substituent einfach oder mehrfach bei gleicher oder verschiedener Bedeutung auftreten kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch verschiedene Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

Die Pyrimidin-Derivate der Formel I und die hierfür benötigten Ausgangs- und Zwischenverbindungen können nach den folgenden Methoden dargestellt werden:

a) Wie in Schema 1 dargestellt, können Halogenpyrimidine der Formel V (mit X = Halogen) in Gegenwart einer Base mit Hydroxyverbindungen, Thiolen und mit primären bzw. sekundären Aminen zu Pyridylpyrimidinen der Formel I umgesetzt werden (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, S. 98-104, 1984, Pergamon Press Ltd.). Die Halogenpyrimidine können aus den Hydroxypyrimidinen der Formel IV durch Umsetzungen mit Halogenierungsreagenzien wie Thionylchlorid, Phosgen, Phosphorylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorylbromid oder Phosphortribromid hergestellt werden (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, S. 89, 1984, Pergamon Press Ltd.). Die Hydroxypyrimidine der Formel IV sind aus 2-Pyridyl-β-ketoestern der Formel II, worin R⁸ = Alkyl bedeutet, durch Cyclokondensationsreaktionen mit Amidinen (III) zugänglich (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, S. 113, 1984, Pergamon Press Ltd.).

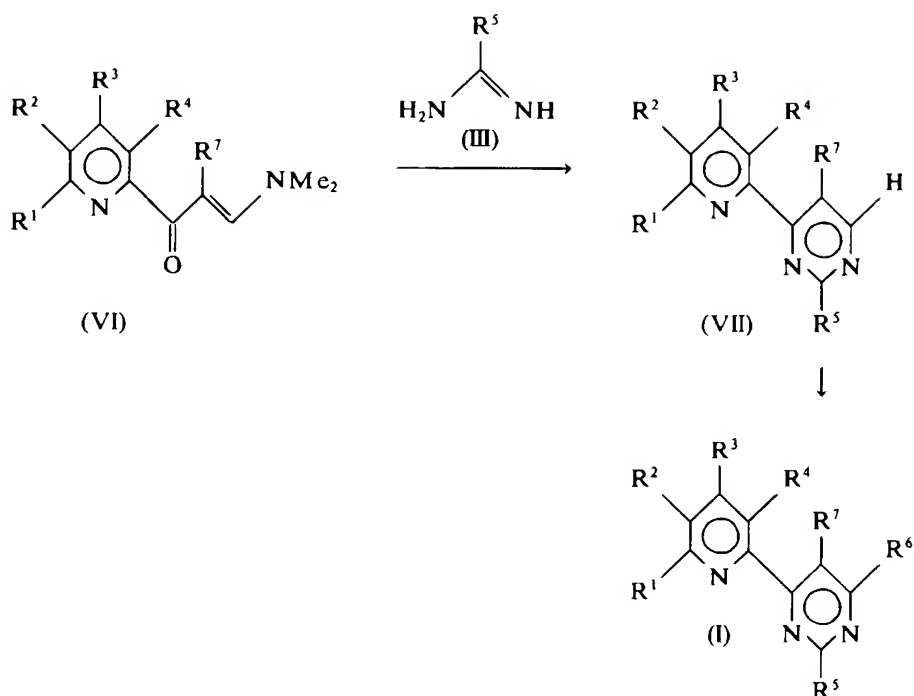
Schema 1



b) Nach Schema 2 können Pyridylpyrimidine der Formel I, worin der Rest R⁶ mit der Pyridylpyrimidineinheit über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verknüpft ist, durch radikalische Alkylierungsreaktionen aus den Pyridylpyrimidinen der Formel VII (bzw. Formel I, worin R⁶ gleich Wasserstoff bedeutet) hergestellt werden (vgl. Helmut Vorbrueggen und Manfred Haas, Heterocycles, 1988, 11, 2684-2693, und dort zit. Lit.). Pyridylpyrimidine der Formel VII können durch Cyclokondensationsreaktionen von Amidinen (III) mit 2-Pyridyl-β-ketoaldehyden bzw. deren chemischen Äquivalente wie Acetale oder Enamine (VI) synthetisiert werden (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, S. 112, 1984, Pergamon Press

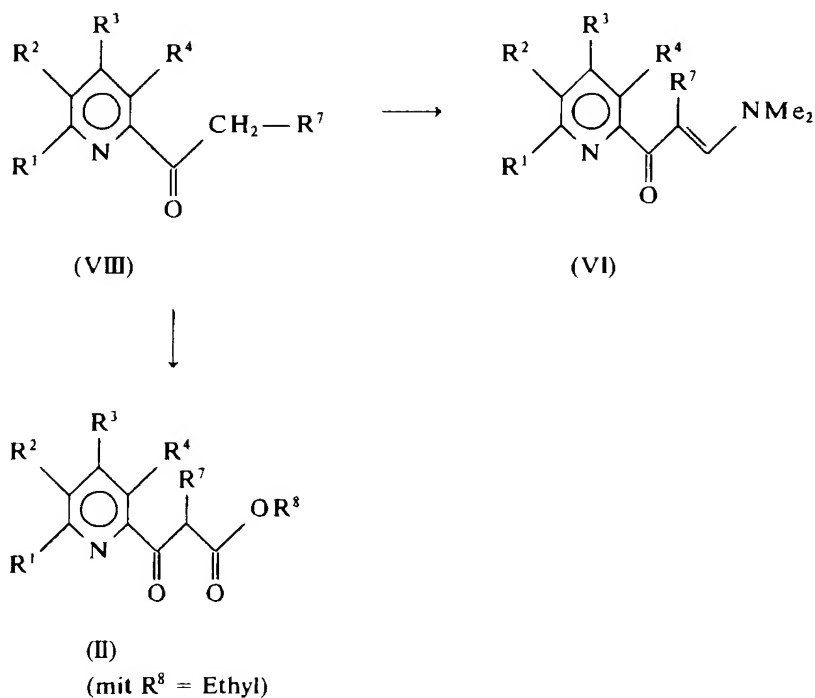
Ltd).

Schema 2



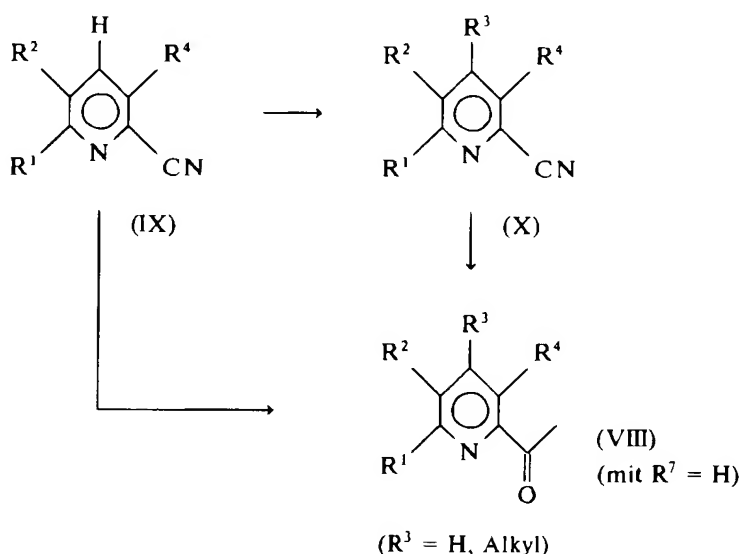
35 Nach Schema 3 können die Enaminoketone der Formel VI aus den 2-Acylpyridinen der Formel VII durch Umsetzungen mit DMF-Acetalen hergestellt werden (vgl. R. F. Abdulla und R. S. Brinkmeyer, Tetrahedron 35, 1675—1735 (1979), und dort zit. Lit.). Die β -Ketoester der Formel II kann man, soweit nicht literaturbekannt (vgl. W. Wunderlich, J. Prakt. Chem. 274, 302 (1955)), aus den 2-Acylpyridinen der Formel VIII und Diethylcarbonat in Gegenwart von Basen erhalten (vgl. N. Sato und N. Saito, J. Heterocyclic Chem. 25, 1737 (1988)).

Schema 3



Nach Schema 4 können die alkylsubstituierten 2-Acylpyridine der Formel VIII, worin R^7 zunächst Wasserstoff bedeutet, soweit nicht literaturbekannt (z. B. R. Tschesche und W. Führer, Chem. Ber. 111, 3502—3505 (1978)), nach bekannten Verfahren aus den entsprechend alkylsubstituierten 2-Cyanopyridinen der Formeln IX und X durch Umsetzungen mit Methylmagnesiumhalogeniden erhalten werden (vgl. F. Tietze und Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum, S. 81, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1981). Die alkylsubstituierten 2-Cyanopyridine der Formel X, worin R^3 ein Alkylrest bedeutet, können, soweit nicht literaturbekannt (z. B. A. Waldner, Synth. Comm. 19, 2371—2374 (1989)) aus 2-Cyanopyridinen der Formel IX (z. B. W. K. Fife, J. Org. Chem. 1983, 48, 1375—1377) über eine Minisci-Resaktion hergestellt werden (vgl. F. Minisci, Synthesis, 1973, 1—24 und dort zit. Lit.).

Schema 4



Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine hervorragende fungizide Wirkung aus. Bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich erfolgreich kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr wirksam bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt eine Vielzahl verschiedener wirtschaftlich bedeutender, phytopathogener Pilze, wie z. B. *Piricularia oryzae*, *Venturia inaequalis*, *Cercospora beticola*, echte Mehltauarten, *Fusarium*arten, *Plasmopora viticola*, verschiedene Rostpilze und *Pseudocercospora herpotrichoides*. Besonders gut werden Benzimidazol- und Dicarboximid-sensible und -resistente *Botrytis cinerea*-Stämme erfaßt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972—73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carrier", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen,

Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden:

Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Poryphillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberflächen von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewöhnlichenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser.

Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren, literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I kombiniert werden können, sind z. B. folgende Produkte zu nennen: Imazalil, Prochloraz, Fenapanil, SSF 105, Triflumizol, PP 969 Flutriafol, BAY-MEB 6401, Propiconazol, Etaconazol, Diclobutrazol, Biteranol, Triadimefon, Triadimenol, Tebucanazol, Fluotrimazol, Tridemorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Falimorph, S-32165, Chlobenzthiazole, Parinol, Buthiobat, Fenpropidin, Triforine, Fenarimol, Nuarimol, Triarimol, Ethirimol, Dimethirimol, Bupirimate, Rabenzazole, Tricyclazole, Fluobenzimide, Pyroxyfur, NK-483, PP-389, Pyroquilon, Hymexazole, Fenitropan, UHF-8277, Cymoxanil, Dichlofuanid, Captofol, Captan, Folpet, Tolyfluanid, Chlorothalonil, Etridiazol, Iprodione, Procymidon, Vinclozol, Metomeclan, Myclozolin, Dichlozolate, Fluorimide, Draxoxolan, Chinomethionate, Dimethomorph, Nitrothalisopropyl, Dithianon, Dinocap, Binapacryl, Fentinacetate, Fentinhydroxide, Carboxin, Oxy-carboxin, Pyracarolid, Methfuroxam, Fenfura, Furmecyclos, Benodanil, Mebenil, Mepronil, Flutalanil, Fuberidazole, Thiabendazole, Carbendazim, Benomyl, Thiofante, Thiofanatemethyl, CGD-95340 F, IKF-1216, Mancozeb, Maneb, Zineb, Nabam, Thiram, Probineb, Prothiocarb, Propamocarb, Dodine, Guazatine, Dicloran, Quintozene, Chloroneb, Tecnazene, Biphenyl, Anilazine, 2-Phenylphenol, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Schwefel, Fosethylaluminium, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-dodecylsulfat, Natrium-G13/G15-alkoholethersulfonat, Natrium-cetostearylphosphat, Dioctyl-natriumsulfosuccinat, Natrium-isopropyl-naphthalinsulfonat, Natrium-methylenbisnaphthylinsulfonat, Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

Salze von langkettigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propylenamine, Lauryl-pyridinium-bromid, ethoxilierte quaternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkyl-imidazolin.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in CH. R. Worthing, U. S. B. Walker, The Pesticide Manual, 7. Auflage (1983), British Crop Protection Council beschrieben sind.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe, insbesondere die der aufgeführten Beispiele, in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a. Bevorzugte Mischungspartner sind:

1. aus der Gruppe der Phosphorsäureester

Azinphos-ethyl, Azinphosmethyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumanphos, Demeton, Dementon-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoat, Ethoprophos, Etrinfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalon, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprofos, Triazophos, Trichlorphon.

2. aus der Gruppe der Carbamate

Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbamate), Butocarboxim, Butoxicarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Clothocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb.

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

Allethrin, Alphamethrin, Bioallethrin, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl)-cyclopropanecarbonsäure-(alpha-cyano-3-phenyl-2-methyl-benzyl)ester(FMC 54800), Fenopropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerat, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin, Tralomethrin.

4. aus der Gruppe der Formamidine Amitraz, Chlordimeform.

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutainoxid.

6. Sonstige

Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacacyl, Bromopropylate, Buprofecin, Camphechlor, Cartap, Chlorbenzialate, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlofentezine, Cyclopropanecarbonsäure(2-naphthylmethyl)-ester (Ro 12-0470), Cyromacin, DDT, Dicofol, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluor-benzamide (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,2-thiazol-2-ylidene)2,4-Xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Fenoxycarb, Fenthicarb, Flubenzimine, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AG 217 300) Ivermectin, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,3-thiazinan-3-yl-carbamaldehyde (WL 108 477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thicyclam, Triflumarol, Kernpolyeder- und Granuloseviren.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren, die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer der Anwendungsformen angepaßten üblichen Weisen.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen mischt und in einer Reibkugel auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

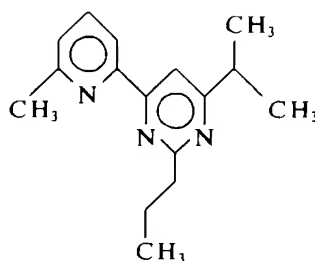
d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 und der des inerten Trägermaterials ca. 95 des fertigen Granulats.

B. Chemische Beispiele

Beispiel 19

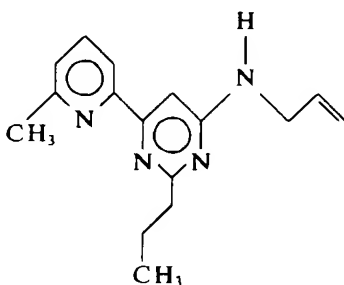
2-Propyl-4-(2-(6-methylpyridyl))-6-isopropyl-pyrimidin



Zu einer auf 70°C vorgeheizten Mischung von 2 g (9,4 mmol) 2-Propyl-4-(2-(6-methylpyridyl))-pyrimidin, 0,47 g (2,8 mmol) AgNO₃, 4,2 g (4,7 mmol) Isobuttersäure und 2,65 g konz. H₂SO₄ in 26,5 ml H₂O wird tropfenweise eine Lösung von 2,06 g (9,4 mmol) (NH₄)₂S₂O₈ in 4,5 ml H₂O gegeben. Nach dem Zutropfen hält man die Reaktionsmischung nach 2 h bei 70°C–90°C, gibt diese nach dem Abkühlen auf 50 ml Eiswasser und stellt sie mit 2 N NaOH auf pH 9 ein. Danach wird dreimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigte organische Phase mit gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Heptan/Essigester = 7/3). Man erhält 1,2 g (50%) Produkt als farbloses Öl. DC:Heptan/Essigester = 7/3, R_f = 0,53. ¹H-NMR (Tabelle 2, Nr. 19).

Beispiel 26

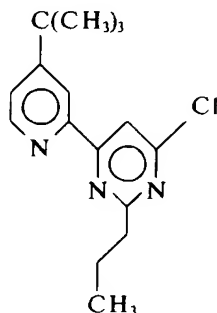
2-Propyl-4-(2-(6-methylpyridyl))-6-allylammino-pyrimidin



In 40 ml THF werden 5 g (21,2 mmol) 2-Propyl-4-(2-(6-methylpyridyl))-6-chlorpyrimidin, 2,7 g (47,3 mmol) Allylamin und 20 mg Pyridin 5 h unter Rückfluß gerührt. Danach wird das THF am Rotationsverdampfer entfernt, das erhaltene Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird die organische Phase bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Heptan/Essigester = 1/1). Man erhält 2,0 g (35%) Produkt als farblose Kristalle. Fp.: 92°C–94°C. DC: Heptan/Essigester = 1/1, R_f = 0,47. ¹H-NMR (Tabelle 2, Nr. 26).

Beispiel 65

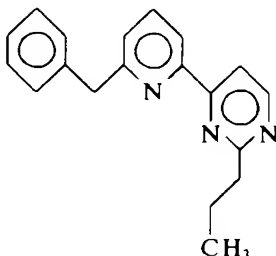
2-Propyl-4-(2-(4-tert.-butylpyridyl))-6-chlor-pyrimidin



18 g (66 mmol) 2-Propyl-4-(2-(4-tert.-butylpyridyl))-6-hydroxypyrimidin und 32 g (207 mmol) Phosphoroxchlorid werden 3 h in 310 ml Toluol unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen gibt man die Reaktionsmischung auf 500 ml Wasser, stellt mit einer gesättigten wäßrigen Na₂CO₃-Lösung auf pH 7 ein, extrahiert mehrmals mit CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigte organische Phase über Na₂SO₄. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Heptan/Essigester = 1/1). Man erhält 16 g (84%) Produkt als leicht gelbes Öl. DC: Heptan/Essigester = 1/1, R_f = 0,64. ¹H-NMR (Tabelle 2, Nr. 65).

Beispiel 39

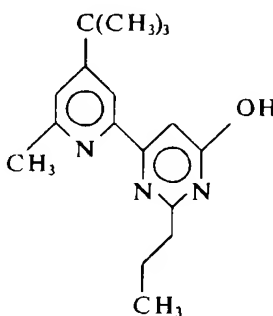
2-Propyl-4-(2-benzylpyridyl)-pyrimidin



Zu einer aus 0,47 g (20,4 mmol) Natrium in 60 ml abs. Ethanol hergestellten Natriummethanolatlösung gibt man nacheinander 5,1 g (19,15 mmol) 1-(2-(6-Benzylpyridyl))-3-dimethylamino-1-propenon und 2,46 g (20,1 mmol) Butyramidinhydrochlorid und rührt diese Reaktionsmischung mehrere Stunden unter Rückfluß. Man läßt über Nacht stehen, stellt die Reaktionsmischung mit Eisessig auf pH 4–5 ein, gibt sie aus 100 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit CH_2Cl_2 . Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird die organische Phase eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Heptan/Essigester = 1/1). Man erhält 3,1 g (56%) Produkt als leicht gelbes Öl. DC: Heptan/Essigester = 1/1, $R_f = 0,41$. $^1\text{H-NMR}$ (Tabelle 2, Nr. 39).

Beispiel für Formel IV (siehe Schema 1)

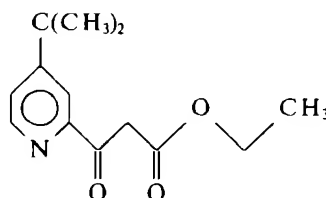
2-Propyl-4(2-(4-tert.-butyl-6-methylpyridyl))-6-hydroxypyrimidin



Zu einer aus 2,8 g (122 mmol) Natrium in 350 ml abs. Ethanol hergestellten Natriummethanolatlösung gibt man nacheinander 14,7 g (120 mmol) Butyramidinhydrochlorid und 30 g (114 mmol) Ethyl-3-(2-(4-tert.-butyl-6-methylpyridyl))-3-oxo-propionsäureester und rührt diese Reaktionsmischung mehrere Stunden unter Rückfluß. Man läßt über Nacht stehen, stellt die Reaktionsmischung mit Eisessig auf pH 4–5 ein, gibt sie auf 500 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit CH_2Cl_2 . Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird die organische Phase eingeeengt, wobei man einen leicht gelben Feststoff erhält, welcher zur Reinigung in Heptan aufgenommen und anschließend abfiltriert wird. Es werden 16 g (48%) Produkt als leicht gelbe Kristalle erhalten. Fp.: 191°C – 193°C . DC: Heptan/Essigester = 1/1, $R_f = 0,28$. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,15, 7,20$ (2dd, 2H, H-2, H-4), 7,42 (s, 1H, Pyrimidin H), 2,80 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2,60 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,93 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,09 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

Beispiel für Formel II (siehe Schema 3)

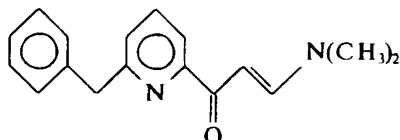
Ethyl-3-(2-(4-tert.-butylpyridyl))-3-oxo-propionsäureester



Zunächst werden 14,8 g NaH (80%ig, zur Entfernung des Mineralöls wird mehrmals mit Toluol gewaschen) und 40,1 g (340 mmol) Diethylcarbonat in 180 ml abs. Toluol unter Rückfluß erhitzt. Zu dieser Mischung werden 30,1 g (170 mmol) 2-Acetyl-4-tert.-butylpyridin in 36 ml abs. Toluol eingetropft. Nach dem Zutropfen rührt man die Reaktionsmischung noch 1 h unter Rückfluß und läßt über Nacht stehen. Anschließend gibt man nacheinander tropfenweise 34 ml Eisessig und 72 ml Wasser. Die Toluolphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Heptan/Essigester = 1/1). Man erhält 30 g (71%) Produkt als leicht gelbes Öl. DC: Heptan/Essigester = 1/1, R_f = 0,58. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,55 (2dd, 1H, H-1), 8,09 (dd, 1H, H-4), 7,48 (dd, 1H, H-2) 4,2 (q, 2H, O—CH₂—CH₃), 4,17 (s, 2H, —CH₂—), 1,32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,25 (t, 3H, O—CH₂—CH₃).

Beispiel für Formel VI (siehe Schema 2)

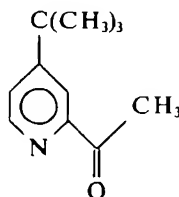
1-(2-(6-Benzylpyridyl))-3-dimethylamino-1-propenon



8,4 g (39,8 mmol) 2-Acetyl-6-benzylpyridin und 7 g (59 mmol) N,N-Dimethylformamid dimethylacetal werden in Substanz 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Einengen wird der Rückstand mit Heptan versetzt, wobei unter Rühren gelbe Kristalle anfallen. Nach dem Abfiltrieren erhält man 5,1 g (48%) Produkt als gelbe Kristalle. Fp.: 69°C–71°C DC: Methylenchlorid/Methanol = 9/1, R_f = 0,58. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 7,95 (dd, 1H, H-4), 7,9, 6,5 (2d, 2H, —CH=CH—), 7,65 (dd, 1H, H-3), 7,25 (m, 5H, C₆H₅), 7,15 (dd, 1H, H-2), 4,2 (s, 2H, —CH₂—), 3,11, 3,0 (2 bs, 6H, —N(CH₃)₂).

Beispiel für Formel VIII (siehe Schema 4)

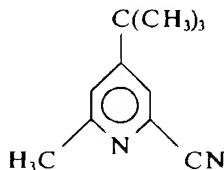
2-Acetyl-4-tert.-butylpyridin



Unter Eiskühlung gibt man zu 300 ml einer 3 M Methylmagnesiumbromidlösung in Ether tropfenweise eine Lösung von 68 g (424 mmol) 2-Cyano-4-tert.-butylpyridin in 300 ml Ether. Man läßt anschließend auf Raumtemperatur kommen und rührt 3 h nach. Danach versetzt man tropfenweise mit 200 ml Wasser, gefolgt von 800 ml 6 N HCl und rührt 1 h nach. Mit 2 N Natronlauge wird auf pH 7 eingestellt und das Produkt aus der wäßrigen Phase mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird die vereinigte organische Phase eingeeengt und das Rohprodukt zur Reinigung über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Heptan/Essigester = 7/3). Man erhält 48 g (64%) Produkt als gelbes Öl. DC: Heptan/Essigester = 7/3, R_f = 0,41. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,58 (dd, 1H, H-1), 8,07 (dd, 1H, H-3), 7,45 (dd, 1H, H-2), 2,71 (s, 3H, —COCH₃), 1,35 (s, 9H, C(CH₃)₃).

Beispiel für Formel X (siehe Schema 4)

2-Cyano-4-tert.-butyl-6-methylpyridin



Zu einer auf 70°C vorgeheizten Mischung von 40 g (340 mmol) 2-Cyano-6-methylpyridin, 17,1 g (102 mmol) AgNO₃, 175 g (170 mmol) Pivalinsäure und 99,6 g konz. H₂SO₄ in 1 l Wasser gibt man tropfenweise eine Lösung

von 77,5 g (340 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 170 ml Wasser. Nach dem Zutropfen rührt man noch 3–4 h bei 80°C – 90°C (Ölbadtemperatur). Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Beispiel 19 beschrieben. Zur Reinigung wird über Kieselgel filtriert (Laufmittel Heptan/Essigester = 1/1). Man erhält 55 g (93%) Produkt als farbloses Öl. DC: Heptan/Essigester = 1/1, $R_f = 0,46$. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,51, 7,35$ (2dd, 2H, H-2, H-4), 2,60 (s, 3H, CH_3), 1,35 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Analog zu den obengenannten Verfahren können die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden. Die dazugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

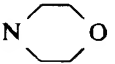
50

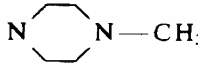
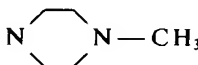
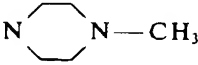

55

60

65

Tabelle 1

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
5	1	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
	2	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H
10	3	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	H
	4	H	H	H	H	CH ₃	NHCH ₂ C ₆ H ₅	H
	5	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
15	6	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	7	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	H
	8	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃		H
20	9	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
	10	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H
25	11	H	H	H	H	CH ₃	NHCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H
	12	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	13	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	H
30	14	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
	15	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	H	H
	16	CH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H
	17	CH ₃	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	H	H
35	18	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H
	19	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
	20	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
40	21	CH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H
	22	CH ₃	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	H
	23	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	H
45	24	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	25	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	26	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
50	27	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	28	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H
	29	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
55	30	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
	31	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	H
	32	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
60	33	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H
	34	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁	H
	35	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
	36	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
65	37	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H
	38	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Cyclo-C ₃ H ₅	H

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	
39	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	5
40	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
41	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	
42	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	10
43	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
44	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	
45	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	15
46	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ -CH=CH ₂	H	
47	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	
48	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	SCH ₂ CH ₃	H	20
49	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
50	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	
51	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	H	25
52	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	
53	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H	
54	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	35
55	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
56	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	SCH ₂ CH ₃	H	
57	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	H	40
58	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	
59	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	
60	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	SCH ₂ CH ₃	H	45
61	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ (CH ₃) ₂	H	
62	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NH-CH ₂ -C≡CH	H	
63	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	50
64	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CF ₃	H	
65	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H	
66	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H	55
67	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H	
68	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
69	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H	60
70	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	
71	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
72	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H	65

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
5	73	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	74	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	75	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
10	76	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	77	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
	78	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
15	79	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	80	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	81	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
20	82	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
	83	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	84	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
25	85	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	86	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H
	87	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
30	88	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
	89	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	90	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
35	91	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	92	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	93	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
40	94	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H
	95	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
	96	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
45	97	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	98	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	99	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
50	100	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	101	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	102	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
55	103	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H
	104	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
	105	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
60	106	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	107	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	108	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	H
65	109	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	110	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	111	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H

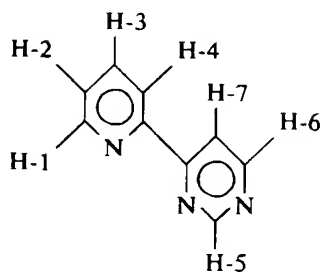
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	
112	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	5
113	CH ₃	H	H	H	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
114	CH ₃	H	H	H	CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H	
115	CH ₃	H	H	H	CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	10
116	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
117	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
118	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	H	15
119	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	
120	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
121	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H	20
122	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
123	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ =CH ₂	H	
124	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	25
125	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
126	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
127	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H	30
128	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	
129	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
130	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H	35
131	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
132	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H	
133	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	40
134	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
135	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
136	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H	45
137	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	
138	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
139	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H	50
140	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
141	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H	
142	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	55
143	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
144	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
145	H	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	H	60
146	H	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	
147	H	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
148	H	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H	65
149	H	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	
150	H	CH ₃	H	H	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
5	151	H	CH ₃	H	H	CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
	152	H	CH ₃	H	H	CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	153	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
10	154	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	155	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	156	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
15	157	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H
	158	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
	159	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
20	160	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
	161	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	162	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
25	163	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H
	164	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
	165	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
30	166	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	167	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	168	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H
35	169	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
	170	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	171	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
40	172	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	173	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
	174	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H
45	175	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	176	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	177	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
50	178	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H
	179	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H
	180	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
55	181	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H
	182	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H
	183	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
60	184	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H
	185	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	H
	186	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
65	187	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	H
	188	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
	189	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	H

DE 40 31 798 A1

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	
190	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ C≡CH	H	5
191	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
192	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ CH=CH ₂	H	
193	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCH ₂ C≡CH	H	10
194	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	
195	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	
196	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	N(CH ₃) ₂	H	15
197	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	
198	H	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	N(CH ₃) ₂	H	
								20
								25
								30
								35
								40
								45
								50
								55
								60
								65

Tabelle 2

¹H-NMR-Tabelle100 MHz, CDCl₃

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7
1	8,70 ddd	7,35 ddd	7,84 ddd	8,51 ddd	—	—	8,03 s
2	8,76 ddd	7,40 ddd	7,85 ddd	8,55 ddd	—	—	8,03 s
3	8,60 ddd		7,75 ddd	8,39 ddd	—	—	7,60 s
4	8,65 ddd		7,93 ddd	8,30 ddd	—	—	—
5	8,70 ddd	7,35 ddd	7,80 ddd	8,38 ddd	—	—	7,60 s
6	8,68 ddd	7,34 ddd	7,83 ddd	8,42 ddd	—	—	7,52 s
7	8,65 ddd		7,78 ddd	8,43 ddd	—	—	7,40 s
8	8,65 ddd	7,35 ddd	7,82 ddd	8,42 ddd	—	—	7,41 s
9	8,70 ddd	7,33 ddd	7,82 ddd	8,40 ddd	—	—	7,60 s
10	8,70 ddd	7,37 ddd	7,84 ddd	8,46 ddd	—	—	7,55 s
11	8,68 ddd	7,35 ddd	7,83 ddd	8,40 ddd	—	—	7,20 s
12	8,70 ddd	7,38 ddd	7,84 ddd	8,40 ddd	—	—	7,55 s
13	8,70 ddd	7,37 ddd	7,85 ddd	8,40 ddd	—	—	7,55 s
14	—	7,25 dd	7,73 dd	8,31 dd	—	8,78 d	8,18 d
15	—	7,20 bd	7,70 dd	8,40 bd	—	8,75 d	8,15 d
16	—	7,29 bd	7,77 dd	8,50 bd	—	8,90 d	8,29 d
17	—	7,21 bd	7,72 dd	8,35 bd	—	8,78 d	8,16 d
18	—	7,25 bd	7,73 dd	8,29 bd	—	8,75 d	8,15 d
19	—	7,20 bd	7,70 dd	8,28 bd	—	—	8,05 s
20	—	7,20 bd	7,70 dd	8,29 bd	—	—	8,04 s
21	—	7,21 bd	7,74 dd	8,45 bd	—	—	8,15 s
22	—		7,76 dd	8,46 bd	—	—	8,05 s
23	—	7,20 bd	7,69 dd	8,19 bd	—	—	7,60 s
24	—	7,19 bd	7,70 dd	8,21 bd	—	—	7,59 s
25	—	7,20 bd	7,70 dd	8,21 bd	—	—	7,55 s
26	—	7,20 bd	7,70 dd	8,20 bd	—	—	7,25 s
27	—	7,20 bd	7,70 dd	8,19 bd	—	—	7,22 s
28	—	7,20 bd	7,70 dd	8,20 bd	—	—	7,55 s
29	—	7,20 bd	7,69 dd	8,20 bd	—	—	7,65 s
30	—	7,18 bd	7,70 dd	8,25 bd	—	—	8,15 s
31	—		7,67 dd	8,20 bd	—	—	7,95 s
32	—	7,20 bd	7,70 dd	8,26 bd	—	—	8,00 s
33	—	7,23 bd	7,71 dd	8,26 bd	—	—	8,00 s
34	—	7,20 bd	7,70 dd	8,25 bd	—	—	8,00 s
35	8,62 dd	7,38 dd	—	8,54 dd	—	8,76 d	8,13 d
36	8,62 dd	7,36 dd	—	8,53 dd	—	—	8,00 s
37	8,61 dd	7,36 dd	—	8,51 dd	—	—	8,00 s
38	8,60 dd	7,35 dd	—	8,48 dd	—	—	7,90 s
39	—		7,73 dd	8,35 dd	—	8,77 d	8,20 d
40	—	7,15 dd	7,70 dd	8,30 dd	—	—	8,06 s

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	
41	—	7,5 dd	7,68 dd	8,30 dd	—	—	8,17 s	
42	—	7,22 d	—	8,32 dd	—	8,75 d	8,12 d	5
43								
44	—	7,25 d	—	8,28 d	—	—	8,66 s	
45	—	7,20 d	—	8,21 d	—	—	8,06 s	
46								
47	—	7,16 d	—	8,16	—	—	7,49 d	10
48								
49	—	7,18 d	—	8,19 d	—	—	7,57 s	
50								
51	—	7,15 d	—	8,16 d	—	—	7,44 s	
52	8,54 dd	7,30 dd	—	8,40 dd	—	—	7,43	15
53	8,55 dd	7,32 dd	—	8,40 dd	—	—	7,20 s	
54								
55	8,60 dd	7,35 dd	—	8,43 dd	—	—	7,60 s	
56								
57	8,55 dd	7,32 dd	—	8,40 dd	—	—	7,42	20
58	8,56 dd	7,34 dd	—	8,40 dd	—	—	7,50 s	
59	—	7,18 bd	7,66 dd	8,20 bd	—	—	7,45 s	
60	—	7,18 bd	7,70 dd	8,23 bd	—	—	8,00 s	
61	—	7,16 bd	7,69 dd	8,18 bd	—	—	7,50 s	
62	—	7,20 bd	7,70 dd	8,20 bd	—	—	7,30 s	25
63	—	7,15 bd	7,66 dd	8,18 bd	—	—	7,16 s	
64	—	7,23 bd	7,70 dd	8,25 bd	—	—	7,74 s	
65	8,58 dd	7,40 dd	—	8,46 dd	—	—	8,20 s	
66								
67	—	8,25 d	—	8,30 d	—	—	8,20 s	30
195	—	7,17 d	—	8,17 d	—	—	7,49	
196	—	7,18 d	—	8,20 d	—	—	7,30 s	
197	8,58 dd	7,35 dd	—	8,50 dd	—	—	8,10 s	
198	8,55 dd	7,30 dd	—	8,43 dd	—	—	7,31 s	35

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Etwa 5 Wochen alte Reispflanzen der Sorte "Ballila" wurden mit den unten angegebenen Konzentrationen der erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Piricularia oryzae* gleichmäßig inokuliert und 48 h in eine dunkel gehaltene Klimakammer mit einer Temperatur von 25°C und 100% rel. Luftfeuchte gestellt. Danach wurden die Reispflanzen in einem Gewächshaus mit einer Temperatur von 25°C und 80% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert. Nach 5 Tagen erfolgte die Befallsauswertung. Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

5	Verbindung gemäß Beispiel Nr.	mit <i>Piricularia oryzae</i> befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe		
		500	250	125
	3	0	0	—
	5	0	0	—
10	6	0	0	—
	9	0	0	0
	10	0	0	0
	12	0	0	0
	14	0	0	0
15	15	0	—	—
	17	0	0	—
	19	0	0	0
	20	0	0	0
	21	0	—	—
20	22	0	0	—
	24	0	0	0
	25	0	0	0
	26	0	0	0
	27	0	0	0
25	28	0	0	0
	29	0	0	0
	31	0	—	—
	32	0	—	—
	33	0	—	—
30	34	0	—	—
	unbehandelte, infizierte Pflanzen	100		

Beispiel 2

Weizenpflanzen der Sorte "Jubilar" wurden im 2-Blattstadium mit wäßrigen Suspensionen der in Tabelle 4 angegebenen Präparate tropfnaß behandelt.

Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Pyknosporen-Suspension von *Leptosphaeria nodorum* inokuliert und mehrere Stunden bei 100% rel. Luftfeuchte in einer Klimakammer inkubiert. Bis zur Symptomausprägung wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei ca. 90% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert.

Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu unbehandelten infizierten Kontrollspflanzen ausgedrückt und wird in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Verbindung gemäß Beispiel Nr.	mit <i>Leptosphaeria nodorum</i> befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe			
	500	250	125	
1	0	0	—	5
3	0	—	—	
6	0	—	—	
7	0	0	0	
8	0	—	—	
9	0	—	—	10
10	0	—	—	
12	0	0	—	
14	0	0	—	
15	0	0	—	
16	0	0	—	15
19	0	0	0	
20	0	0	0	
22	0	0	0	
24	0	0	0	
25	0	0	0	20
26	0	0	0	
27	0	0	0	
28	0	0	0	
29	0	0	0	
31	0	0	—	25
32	0	0	—	
33	0	0	0	
unbehandelte, infizierte Kontrolle		100		

Beispiel 3

Ca. 14 Tage alte Ackerbohnen der Sorten "Herz Freya" oder "Frank's Ackerperle" wurden mit wäßrigen Suspensionen der erfindungsgemäßen Verbindungen tropfnaß behandelt.

Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension (1,5 Mio. Sporen/ml) von *Bitrytis cinerea* inokuliert. Die Pflanzen wurden in einer Klimakammer bei 20—22°C und ca. 99% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert. Die Infektion der Pflanzen äußert sich in der Bildung schwarzer Flecken auf Blättern und Stengeln. Die Auswertung der Versuche erfolgte ca. 1 Woche nach Inokulation.

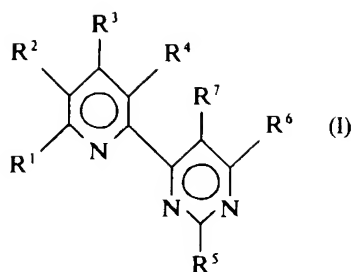
Der Wirkungsgrad der Prüfsbstanzen wurde prozentual zur unbehandelten, infizierten Kontrolle bonitiert und ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Verbindung gemäß Beispiel Nr.	Wirkungsgrad in % bei mg Wirkstoff/ Liter Spritzbrühe		
	500		
14	95		50
26	100		
27	100		
unbehandelte, infizierte Pflanzen	0		55

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

R^1, R^3 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) Alkynyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl, Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, Phenylmercapto- (C_1-C_4) alkyl, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl oder (C_1-C_4) Haloalkoxy substituiert sein können, Halogen, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_6) Alkoxy,

R^2, R^4 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, Halogen, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_6) Alkoxy, R^5 = Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, Benzyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die drei letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl oder (C_1-C_4) Haloalkoxy substituiert sein können, (C_2-C_6) Alkynyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl- (C_1-C_4) alkyl,

R^6 = Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Cycloalkylteil bis zu dreifach durch (C_1-C_4) Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_{12}) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, Halogen, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkoxy oder Phenyl- (C_1-C_4) alkylthio, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Haloalkoxy substituiert sein können, (C_2-C_6) Alkynyl- (C_1-C_4) alkoxy, (C_2-C_6) Alkenyl- (C_1-C_4) alkoxy, (C_2-C_6) Alkynyl- (C_1-C_4) alkylthio, (C_2-C_6) Alkenyl- (C_1-C_4) alkylthio, (C_1-C_4) Alkylsulfonyl, NR^8R^9 , worin

R^8, R^9 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_6) Alkenyl, (C_3-C_6) Alkynyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy substituiert sein können, oder beide Reste

R^8 und R^9 gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder bis zu vierfach substituierten 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen,

R^7 = Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, Halogen,

Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten, sowie deren Säureadditionssalze.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin

R^1, R^3 bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_2) alkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, Phenoxy- (C_1-C_2) alkyl, Halogen, (C_1-C_3) Haloalkyl.

R^2 bedeutet bevorzugt Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, Halogen und

R^4 = Wasserstoff,

R^5 = Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, Propargyloxy- (C_1-C_4) alkyl, Allyloxy- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, Benzyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die drei letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder (C_1-C_4) Haloalkyl substituiert sein können, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl und

R^6 = Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_{12}) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, Chlor, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl- (C_1-C_3) alkoxy, (C_2-C_6) Alkynyl- (C_1-C_4) alkoxy, (C_2-C_6) Alkenyl- (C_1-C_4) alkoxy, (C_2-C_6) Alkynyl- (C_1-C_4) alkylthio, (C_2-C_6) Alkenyl- (C_1-C_4) alkylthio, (C_1-C_4) Alkylsulfonyl, NR^8R^9 , worin

R^8, R^9 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_6) Alkenyl, (C_3-C_6) Alkynyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy substituiert sein können, oder beide Reste

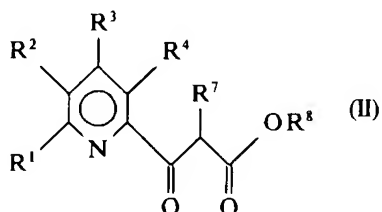
R^8 und R^9 gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit ein oder zwei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen,

R^7 = Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, Halogen und

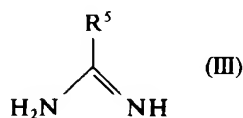
Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten, sowie deren Säureadditionssalze.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 2-Pyridyl- β -ketoester der Formel II

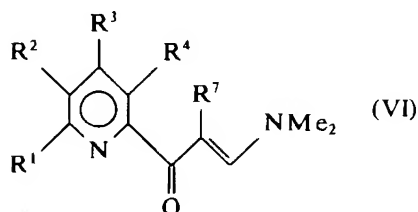


worin die Reste R^1 bis R^8 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit Amidinen der Formel III



worin R^5 die unter Formel I angegebene Bedeutung hat, zu entsprechenden Verbindungen der Formel I, worin $R^6 = OH$ bedeutet, umsetzt, diese anschließend mit Halogenierungsreagenzien zu entsprechenden Halogenpyrimidinen und diese in Gegenwart einer Base mit Hydroxyverbindungen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen umsetzt, oder

b) 2-Pyridyl- β -ketoenamine der Formel VI



oder entsprechende Acetale oder Aldehyde, worin die Reste R^1 bis R^7 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit Amidinen der obengenannten Formel III umsetzt und die daraus folgende Verbindung der Formel I, worin $R^6 = H$ bedeutet, gegebenenfalls radikalisch alkyliert.

4. Fungizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 enthalten.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 appliziert.

— Leerseite —